

## 明 細 書

### 高純度酸化亜鉛粉末及びその製造方法並びに高純度酸化亜鉛ターゲット及び高純度酸化亜鉛薄膜

#### 技術分野

- [0001] この発明は、高純度酸化亜鉛粉末及びその製造方法並びにこの高純度酸化亜鉛粉末を焼成して得たスパッタリングターゲット及びこのターゲットを使用してスパッタリングすることにより形成した高純度酸化亜鉛薄膜に関する。

#### 背景技術

- [0002] 酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )は白色の粉末であり、亜鉛華又は亜鉛白ともよばれており、六方晶系結晶を持つ粉末である。

この酸化亜鉛は、白色顔料としてペイント、絵の具などの使用されているが、その他医薬品又は化粧品として用いられる。また、最近では半導体装置等の電子部品への薄膜を形成するスパッタリング用ターゲット材として使用されるようになってきた。

一般に市販されている酸化亜鉛は純度95～99.9wt%レベルのものであり、これをさらに高純度化し、4N～5Nレベル以上にすることが必要である。特に、C、Cl、Sはそれぞれ炭化物、塩化物、硫化物をZnと形成するという理由から十分に低減する必要がある。

- [0003] 従来の技術として、Zn含有ダストからのZnの回収方法があり、この方法はFe及びPbを含むZn含有ダストを硫酸水溶液で浸出し、D2EHPAで溶媒抽出するというものである。この技術は、Feについては、除去効果はあるが、Pb、Si、Alは十分に除去できていないという問題がある(例えば、特許文献1及び2参照)。

- [0004] また、亜鉛塩を含む水溶液をアルカリ中和剤で中和することにより液中で直接酸化亜鉛を生成させる酸化亜鉛の湿式生成法が開示されている(特許文献3参照)。しかし、C、Cl、S及びPbの除去については特に明示されるところがなく、同様にC、Cl、S及びPbの存在を是認しているものであると推測される。

一方、6Nレベルの高純度亜鉛が存在するので、それを酸化して高純度酸化亜鉛とする手法も考えられる。しかし、この場合はとてつもなく高価になり、工業的な製造と

は言えない。

特許文献1:特開昭59-116339号公報

特許文献2:特開昭59-126729号公報

特許文献3:特開昭53-116296号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、Znを含有する原料を酸浸出あるいは電解抽出し、これを溶媒抽出と活性炭処理を用いて、低コストで不純物、特にC、Cl、S及びPb不純物等を効率的に除去した高純度酸化亜鉛及びその製造方法及びこれを焼成して得たターゲット並びにスパッタリングによって得られる高純度酸化亜鉛薄膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、

1. ガス成分であるN、C、Cl、S、Pを除く不純物含有量が100wtppm未満であることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末、高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
2. ガス成分であるN、C、Cl、S、Pを除く不純物含有量が10wtppm未満であることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末、高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
3. ガス成分であるC、Cl、Sの合計含有量が100wtppm未満であることを特徴とする上記1又は2記載の高純度酸化亜鉛粉末、高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
4. 不純物であるPb含有量が5wtppm未満であることを特徴とする上記1-3のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末、高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
5. Mg、Alがそれぞれ1wtppm未満であることを特徴とする上記1-4のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末、高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
6. 酸化亜鉛の結晶粒径が100  $\mu$ m以下であることを特徴とする上記1-5のいずれ

かに記載の高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。

7. Zn含有スクラップ等の原料を酸浸出又は電解抽出し、これを溶媒抽出した後、さらに活性炭処理して不純物を除去し、次にこの不純物を除去した溶液をアルカリ溶液で中和して水酸化亜鉛を得、さらにこの水酸化亜鉛を焼成して酸化亜鉛とすることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。

8. Zn含有スクラップ等の原料を酸浸出又は電解抽出し、これを溶媒抽出した後、さらに活性炭処理して不純物を除去し、次にこの不純物を除去した溶液をアルカリ溶液で中和して水酸化亜鉛を得、さらにこの水酸化亜鉛を焼成して酸化亜鉛とすることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。

9. 酸化亜鉛粉の粒径が0.1～100  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする上記7又は8記載の高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。

を提供する。

### 発明の効果

[0007] 本発明は、純度90～99.9wt%レベルの亜鉛含有原料を、酸による溶解と、その後の溶媒抽出及び活性炭処理により、不純物を効率的に除去し、低コストで高純度酸化亜鉛を製造できるという優れた効果を有する。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]高純度酸化亜鉛の製造方法のフローを示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0009] 亜鉛含有原料の分析値の例を表1に示す。表1に示すように、この原料には、Pb、Feが100wtppm以上、Cu、Cd、Th、Mg、Na、B、Liが10～80wtppm程度、Ni、Co、Sn、Sb、W、Mo、Ga、Co等の不純物がそれぞれ1～10wtppm程度、さらにガス成分のN、C、Cl、S、Pが50wtppm～3wt%程度含有されている。

[0010] [表1]

w t p p m

不純物元素	原 料	実施例 1	実施例 2	実施例 3
P b	1 0 0	<0.1	0.2	0.5
F e	1 1 5	<0.1	<0.1	0.3
C r	8	<0.1	<0.1	0.1
N i	6	<0.1	<0.1	<0.1
C u	1 0	<0.1	<0.1	<0.1
A l	5	0.3	<0.1	<0.1
C d	2 0	0.2	<0.1	<0.1
S n	5	0.3	<0.1	<0.1
S b	1	<0.1	<0.1	<0.1
W	1	<0.1	<0.1	<0.1
T l	3 5	0.1	0.2	0.7
M o	2	<0.1	<0.1	<0.1
G a	1	<0.1	<0.1	<0.1
C o	3	<0.1	<0.1	<0.1
M n	1	<0.1	<0.1	<0.1
T i	4	<0.1	0.3	<0.1
K	5	<0.1	0.3	<0.1
M g	1 3	<0.1	0.2	<0.1
N a	8 0	<0.1	0.2	<0.1
B	1 0	<0.1	0.2	<0.1
L i	5 0	<0.1	0.2	<0.1
N	2 0 0 0	100	70	300
C	1 %	50	80	30
C l	5 0 0	3	10	30
S	3 %	8	20	50
P	5 0	<0.1	<0.1	<0.1
パ・ティクルレベル		5 個	7 個	1 0 個

[0011] 上記のように、特に半導体装置等の電子部品へのスパッタリング用ターゲット及び薄膜として使用する場合には、純度99.99wt%以上の高純度の酸化亜鉛粉末が必要となるが、特にZnOの特性に悪影響を及ぼすことから、ガス成分であるN, C, Cl, S, Pを除く不純物含有量が100wtppm未満であることが必要である。望ましくは、10wtppm未満である。

ガス成分であるC、Cl、Sは、それぞれ亜鉛の炭化物、塩化物、硫化物を形成することから問題があるので、低減する必要がある。これらは、100wtppm未満とすることが望ましい。この中で、特にClはTFTのオフ時の漏れ電流を増大させるので、少ない方が望ましい。

[0012] Sは不純物散乱による移動度の低下になるので、少ない方が望ましい。また、C、Cl、Sはいずれもスパッタリング時にパーティクル増加の原因ともなる。

さらに、Pbは不純物散乱により電気移動度を低下させ、ZnOに悪影響を及ぼすため、Pbの含有量を5wtppm未満とすることが望ましい。MgとAlはZnよりも酸化力が強く、ZnOの酸素を奪い、酸素欠損をつくるということ、さらにはTFTのオフ時の漏れ電流を増大させることから、MgとAlの含有量をそれぞれ1wtppm未満とすることが望ましい。

[0013] 高純度酸化亜鉛粉末の製造に際しては、亜鉛含有原料を、酸を使用して室温で溶解し、その後溶媒抽出及び活性炭処理して、有機物、異物等の不純物及びPb等の前記不純物を除去する。溶媒としては、D2EHPA (D2エチルヘキシルフォスフォリックアシッド)を用いることができる。

酸溶解に際しては、亜鉛を溶かす酸であればどのような酸であっても良い。一例として、例えば硝酸で酸浸出することができる。あるいは電解によって溶かしても良い。

この後、アルカリ溶液で中和して高純度水酸化亜鉛( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ )を得る。アルカリ溶液としては、特に水酸化アンモニウムを使用することが望ましい。水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用いた場合には、それぞれNa、Kが高濃度に酸化亜鉛に混入するので好ましくない。

[0014] このようにして得た水酸化亜鉛を100～500° Cで焼成して、0.1～100  $\mu\text{m}$ の酸化亜鉛(ZnO)粉末を得る。以上の工程によって、各種不純物は、ガス成分を除き、



それぞれ1ppm又は0.1ppm以下に減少し、5Nレベル以上の高純度酸化亜鉛が得られる。上記本発明の、高純度酸化亜鉛の製造方法のフローを図1に示す。

[0015] この酸化亜鉛粉末は、さらにホットプレスしてスパッタリングターゲットとする。ホットプレスの条件の一例として、酸素雰囲気中で、例えば1200° C×5hrで行うことができる。

さらにこのターゲットを酸化雰囲気中でスパッタリングして高純度酸化亜鉛の薄膜を得ることができる。

### 実施例

[0016] 次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

[0017] (実施例1)

表1に示す不純物を含有する亜鉛含有率90wt%レベルの原料100gを硝酸10%の酸1Lで酸浸出し、亜鉛濃度90g/Lの溶液を得た。

次に、これをD2EHPAで溶媒抽出した。これをさらに活性炭処理して有機物及びPb等の不純物を除去した。その後、 $\text{NH}_4\text{OH}$ で中和して高純度水酸化亜鉛( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ )を得た。

これをさらに200° Cで焼成し、平均粒径10 $\mu\text{m}$ の高純度酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )粉末を得た。高純度酸化亜鉛の不純物の分析結果を、表1に示す。

[0018] この表1に示す通り、表1に示す各種不純物は、ガス成分を除き、それぞれ1wtppm又は0.1wtppm以下に減少し、5Nレベル以上の高純度酸化亜鉛粉末が得られた。本発明の実施例1に示す過工程により、著しい純度向上が確認できた。

この高純度酸化亜鉛粉末を用いて、さらに1200° C、5hr、酸素ガス5ml/minの流量下で、ホットプレス焼結することによりスパッタリングターゲットを作製した。このターゲットを使用して、酸素雰囲気中でスパッタリングし、従来に比べ、高純度の酸化亜鉛薄膜を基板上に形成することができた。薄膜上のパーティクルレベルとして、0.2 $\mu\text{m}$ 以上で5個であった。

原料に含まれる各種不純物は、半導体装置等を製造する場合において、特にきら

われる不純物であり、これらの不純物の低減化は極めて有効である。

[0019] (実施例2)

実施例1と同様の原料を用いて、pH2の硝酸アンモニウムの溶液で電解を行い、Znを液中に抽出した。これを実施例1と同様な方法で不純物の除去を行った。同様に、不純物分析結果等を表1に示す。

[0020] (実施例3)

実施例1と同様の原料を用いて、pH2の硝酸アンモニウムの溶液で電解を行い、Znを液中に抽出した。これを実施例1と同様な方法で不純物の除去を行った。同様に、不純物分析結果等を表1に示す。

[0021] (比較例1)

実施例1と同様の不純物を含有する亜鉛含有率90wt%レベルの原料100gを塩酸10%、過酸化水素10%の酸1Lで酸浸出し、亜鉛濃度90g/Lの溶液を得た。

この液に $\text{NH}_4\text{OH}$ を添加して中和してpH8とし、水酸化亜鉛( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ )を得た。

これをさらに200°Cで焼成し、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )粉末を得た。これによる酸化亜鉛の不純物の分析結果を、表2示す。

この表2示す通り、表1に示す各種不純物の多くは殆ど減少しなかった。

[0022] [表2]

w t p p m

不純物元素	原 料	比較例 1	比較例 2	比較例 3
P b	100	80	20	<0.1
F e	115	74	<0.1	<0.1
C r	8	2	1.7	<0.1
N i	6	5	4	<0.1
C u	10	2	1	<0.1
A l	5	4	1	0.3
C d	20	15	4	0.2
S n	5	1	1	0.3
S b	1	<1	<1	<0.1
W	1	<1	<1	<0.1
T i	35	20	12	0.1
M o	2	1	<1	<0.1
G a	1	<1	<1	<0.1
C o	3	1	<1	<0.1
M n	1	<1	<1	<0.1
T i	4	2	<1	<0.1
K	5	3	2	0.5
M g	13	10	7	<0.1
N a	80	70	40	150
B	10	4	1	<0.1
L i	50	40	15	<0.1
N	2000	850	1%	100
C	1%	700	5%	50
C l	500	400	100	3
S	3%	1%	200	8
P	50	1	50	<0.1
ハ・テイクレベル		700個	1000個	250個



## [0023] (比較例2)

実施例1と同様の不純物を含有する亜鉛含有率90wt%レベルの原料100gを塩酸10%、過酸化水素10%の酸1Lで酸浸出し、亜鉛濃度90g/Lの溶液を得た。

次に、これをD2EHPAで溶媒抽出し、不純物を除去した。なお、実施例1に示すような活性炭処理は実施していない。この液に $\text{NH}_4\text{OH}$ を添加して中和してpH8とし、水酸化亜鉛( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ )を得た。

これをさらに200°Cで焼成し、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )粉末を得た。これによる酸化亜鉛の不純物の分析結果を、表2示す。

この表2示す通り、比較例1よりも純度が向上したが、Pb、Tl、Na、Li、Na、Cl、S、P等の不純物がかなりの程度で含有されており、十分不純物の低減効果はなかった。したがって、実施例1と比較すると活性炭処理が重要であることが分かる。

## [0024] (比較例3)

実施例1と同様の不純物を含有する亜鉛含有率90wt%レベルの原料100gを塩酸10%、過酸化水素10%の酸1Lで酸浸出し、亜鉛濃度90g/Lの溶液を得た。

次に、これをD2EHPAで溶媒抽出した。これをさらに活性炭処理して有機物及びPb等の不純物を除去した。その後、NaOHで中和して高純度水酸化亜鉛( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ )を得た。

これをさらに200°Cで焼成し、高純度酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )粉末を得た。高純度酸化亜鉛の不純物の分析結果を、表2に示す。

表2に示すように、Na、Kを除く不純物は実施例1と同等の純度の酸化亜鉛が得られた。特にNaの増加は、NaOHで中和したことによるものであり、中和剤としてはアンモニア水を使用することが重要であることが分かる。

## 産業上の利用可能性

[0025] 本発明は、市販の純度90wt%レベルの亜鉛含有原料を酸による溶解と、溶媒抽出、活性炭処理により、不純物を効率的に除去でき、低コストで高純度酸化亜鉛を製造できるという優れた効果を有し、半導体装置等の電子部品へのターゲット材として極めて有用である。

## 請求の範囲

- [1] ガス成分であるN, C, Cl, S, Pを除く不純物含有量が100wtppm未満であることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末、高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
- [2] ガス成分であるN, C, Cl, S, Pを除く不純物含有量が10wtppm未満であることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末、高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
- [3] ガス成分であるC, Cl, Sの合計含有量が100wtppm未満であることを特徴とする請求項1又は2記載の高純度酸化亜鉛粉末、高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
- [4] 不純物であるPb含有量が5wtppm未満であることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末、高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
- [5] Mg、Alがそれぞれ1wtppm未満であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末、高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
- [6] 酸化亜鉛の結晶粒径が $100\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛からなるスパッタリングターゲット及び高純度酸化亜鉛からなる薄膜。
- [7] Zn含有スクラップ等の原料を酸浸出又は電解抽出し、これを溶媒抽出した後、さらに活性炭処理して不純物を除去し、次にこの不純物を除去した溶液をアルカリ溶液で中和して水酸化亜鉛を得、さらにこの水酸化亜鉛を焼成して酸化亜鉛とすることを特徴とする高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。
- [8] Zn含有スクラップ等の原料を酸浸出又は電解抽出し、これを溶媒抽出した後、さらに活性炭処理して不純物を除去し、次にこの不純物を除去した溶液をアルカリ溶液で中和して水酸化亜鉛を得、さらにこの水酸化亜鉛を焼成して酸化亜鉛とすることを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。
- [9] 酸化亜鉛粉の粒径が $0.1\text{--}100\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項7又は8記載の

高純度酸化亜鉛粉末の製造方法。

[図1]

